

519,281

Res'd PCTO 27 DEC 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Januar 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/003061 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 5/00,  
5/22, H01M 8/10, 4/00, C08G 73/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006308

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Juni 2003 (14.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 28 657.4 27. Juni 2002 (27.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926  
Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CALUNDANN, Gor-  
don [US/US]; 1275 Rock Avenue, North Plainfield, NJ

07060 (US). SANSONE, Michael, J. [US/US]; 73 Cornell  
Avenue, Berkeley Heights, NJ 07927 (US). UENSAL, Oe-  
mer [TR/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE). KIEFER,  
Joachim [DE/DE]; Scheidener Strasse 2, 66679 Losheim  
am See (DE).

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb.  
F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, KR,  
MX, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: PROTON-CONDUCTING MEMBRANE AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: PROTONENLEITENDE MEMBRAN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a novel proton-conducting polymer membrane based on aromatic polyazoles which contain sulfonic acid groups that are covalently linked to the aromatic ring of the polymer and can be used in a variety of applications due to the excellent chemical and thermal properties thereof. Such materials are particularly suitable for producing polymer electrolyte membranes (PEM) of PEM fuel cells.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von sulfonsäuregruppenhaltigen aromatischen Polyazolen bei denen die Sulfonsäuregruppen kovalent an den aromatischen Ring des Polymers gebunden sind und die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden können. Derartige Materialien eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

WO 2004/003061 A1

## Beschreibung

### Protonenleitende Membran und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von sulfonsäuregruppenhaltigen aromatischen Polyazolen bei denen die Sulfonsäuregruppen kovalent an den aromatischen Ring des Polymers gebunden sind und die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden können. Derartige Materialien eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMBZ) basieren auf einer protonenleitenden Polymermembran als Elektrolyten, die Polymerelektrolytmembran. Eine Brennstoffzelle setzt sich dabei aus einer Vielzahl einzelner in Reihe geschalteter Membran-Elektroden-Einheiten (MEE). Diese MEE besteht dabei aus der PEM die beidseitig mit Elektroden beschichtet sind, wobei die Grenzfläche zwischen Membran und Elektroden mit einem Edelmetallkatalysator, meist Platin, beladen ist. An diesem Katalysator findet an der sogenannten Drei-Phasen-Grenzfläche (Brennstoffgas-Katalysator-Polymerelektrolyt) die elektrochemische Reaktion der Brennstoffe statt. Als Brennstoffe werden an der Anode wasserstoffreiche Brennstoffe, wie Wasserstoff, Methanol oder Erdgas eingesetzt. Der gegenüberliegenden Kathodenseite wird sauerstoffreiches Gas, meist Luft, zugeführt. Dabei wird die chemische Energie der Brennstoffe direkt in elektrische Energie und Wärme umgewandelt. Als Reaktionsprodukt entsteht dabei Wasser. In dieser Konfiguration erfüllt die PEM wesentliche Funktionen. So muss sie als Separator eine geringe Permeabilität für die beiden Brennstoffe besitzen, als Elektrolyt eine hohe Protonenleitfähigkeit aufweisen und zugleich eine hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität besitzen um einen dauerhaften Einsatz bei Temperaturen bis 200°C in einem stark sauren Medium versagensfrei zu gewährleisten. Deshalb ist die Zelleistung und -stabilität sehr eng mit der Membranqualität verknüpft.

Als Elektrolyt für die Brennstoffzelle kommen Feststoffe wie Polymerelektrolytmembranen, keramische Oxide, geschmolzene Karbonate oder Flüssigkeiten wie Phosphorsäure oder Kalilauge zur Anwendung. In jüngster Zeit haben Polymerelektrolytmembranen als Elektrolyte für Brennstoffzellen Aufmerksamkeit erregt. Prinzipiell kann man zwischen 2 Kategorien von Polymerelektrolytmembranen unterscheiden.

Zu der ersten Kategorie gehören Kationenaustauschermembranen bestehend aus einem Polymergerüst welches kovalent gebunden Säuregruppen, bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthält. Die Sulfonsäuregruppe geht unter Abgabe eines Wasserstoffions in ein Anion über und leitet daher Protonen. Die Beweglichkeit des Protons und damit die Protonenleitfähigkeit ist dabei direkt an den Wassergehalt verknüpft. Trocknet die Membran, z.B. in Folge hoher Temperatur, aus, so nimmt die Leitfähigkeit der Membran und folglich die Leistung der Brennstoffzelle drastisch ab. Die Betriebstemperaturen von Brennstoffzellen enthaltend solche Kationenaustauschermembranen ist somit auf die Siedetemperatur des Wassers beschränkt. So verwendet man als Materialien für Polymerelektrolytmembranen beispielsweise Perfluorsulfonsäurepolymere. Das Perfluorsulfonsäurepolymer (wie z.B. Nafion) weist im allgemeinen ein Perfluorkohlen-wasserstoffgerüst auf, wie ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und Trifluorvinyl, und eine daran gebundene Seitenkette mit einer Sulfonsäuregruppe, wie eine Seitenkette mit einer an eine Perfluoralkylgruppe gebundenen Sulfonsäuregruppe. Die Befeuchtung der Brennstoffe stellt eine grosse technische Herausforderung für den Einsatz von Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMBZ) dar, bei denen konventielle, sulfonierte Membranen wie z.B. Nafion verwendet werden.

Als zweite Kategorie sind Polymerelektrolytmembranen mit Komplexen aus basischen Polymeren und starken Säuren entwickelt worden. So beschreibt WO96/13872 und die korrespondierende US-PS 5,525,436 ein Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembranen, bei dem ein basisches Polymer, beispielsweise ein Polyazol, mit einer starken Säure, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure usw., behandelt wird.

Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (®Celazole) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder Diphenyl-isophthalsäure bzw. deren Estern in der Schmelze. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Anschließend wird das pulverförmige Präpolymer in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

Zur Herstellung von Polymerfolien wird das PBI in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt.

In einem weiteren Schritt wird die Folie aus basischem Polymer oder Polymerblend

mit einer starken Säure, vorzugsweise einer Mineralsäure, imprägniert bzw. dotiert. Hierzu wird die Folie aus basischem Polymer oder Polymerblend in eine starke Säure, vorzugsweise Phosphorsäure, eingetaucht, so daß die Folie mit der starken Säure imprägniert wird und zur protonenleitenden Membran wird.

In J. Electrochem. Soc., Band 142, Nr. 7, 1995, S. L121-L123 wird eine solche Dotierung eines Polybenzimidazols in Phosphorsäure beschrieben.

Protonenleitende, d.h. mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind demzufolge bereits bekannt. Die dotierten, basischen Polyazol-Folien wirken dann als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können derartige Polymerelektrolytmembranen - zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) verarbeitet - bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen. Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

Die bislang bekannten mit Säure dotierten Polymermembrane auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobilbereich- und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung (Stationärbereich), sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. Darüber hinaus haben die bislang bekannten Polymermembranen einen hohen Gehalt an Dimethylacetamid (DMAc), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann. In der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 wird eine Polymermembran auf Basis

von Polyazolen beschrieben, bei der die DMAc-Kontamination beseitigt wurde. Derartige Polymermembran zeigen zwar verbesserte mechanische Eigenschaften, hinsichtlich der spezifischen Leitfähigkeit werden jedoch 0,1 S/cm (bei 140°C) nicht überschritten.

Wesentliche Vorteile einer solchen mit Phosphorsäure dotierten Membran ist die Tatsache, dass dieses System bei Temperaturen oberhalb 100°C ohne eine sonst notwendige Befeuchtung der Brennstoffe betrieben werden kann. Dies liegt in der Eigenschaft der Phosphorsäure begründet die Protonen ohne zusätzliches Wasser mittels des sog. „Grotthaus Mechanismus“ transportieren zu können (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641). Ein solcher wasserfreier Transportmechanismus ist insbesondere interessant für die Anwendung in einer Direktmethanol-Brennstoffzelle. Dabei wird als Brennstoff Methanol verwendet, welches, ohne die Notwendigkeit eines vorgeschalteten Reformierungsschrittes, direkt oxidiert werden kann. Durch die Möglichkeit des wasserfreien Protonentransportes wird dabei Methanol nicht wie beim sogenannten „Vehicle“ Mechanismus üblich in einer Hydrathülle mit dem wandernden Proton mitgeschleppt (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).. Durch Verringerung dieses sogenannten Methanol-„Crossover“ kann die Leistung und Effizienz einer Direktmethanol-Brennstoffzelle verbessert werden.

Durch die Möglichkeit des Betriebes bei Temperaturen oberhalb 100°C ergeben sich weitere Vorteile für das Brennstoffzellensystem. Zum Einen wird die Empfindlichkeit des Pt-Katalysators gegenüber Gasverunreinigungen, insbesondere CO, stark verringert und die katalytische Aktivität verbessert. CO entsteht als Nebenprodukt bei der Reformierung des wasserstoffreichen Gases aus Kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Erdgas, Methanol oder Benzin oder auch als Zwischenprodukt bei der direkten Oxidation von Methanol. Typischerweise muss der CO-Gehalt des Brennstoffes bei Temperaturen <100°C kleiner als 100 ppm sein. Bei Temperaturen im Bereich 150-200° können jedoch auch 10000 ppm CO oder mehr toleriert werden (N. J. Bjerrum et. al. Journal of Applied Electrochemistry, 2001,31, 773-779). Dies führt zu wesentlichen Vereinfachungen des vorgeschalteten Reformierungsprozesses und somit zu Kostensenkungen des gesamten Brennstoffzellensystems.

Neben oben erwähnten säuredotierten Polymermembranen hergestellt mittels prozessintensiver Verfahren kann eine Polymerelektrolytmembran bestehend aus einem basischen Polymer auch direkt aus Polyphosphorsäure hergestellt werden. Dazu können wahlweise die Ausgangsmomere wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10117686.4 oder die Präpolymere wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10144815.5 oder das nichtschmelzende Ausgangspolymer wie

in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10117687.2 beschrieben, in Polyphosphorsäure gelöst und anschliessend direkt als protonenleitende Membran gerakelt werden ohne dass eine nachträgliche Behandlung wie Trocknung, Waschen und Dotierung erforderlich ist. Vorteile dieser Methode ist im Wesentlichen ein Prozessvereinfachung. Daneben können weiterhin neuartige Polymerelektrolytmembran durch gezielte Auswahl der Monomere massgeschneidert hergestellt werden.

Neben den vorstehend genannten Materialien sind auch entsprechende Verfahren zur Sulfonierung von Polymeren aus dem Stand der Technik bekannt. Zur Herstellung von PEM aus sulfoniertem Polyetherketonen (PEK) wird das PEK-Polymer zunächst in einem geeigneten Lösemittel, wie z.B. konzentrierte Schwefelsäure gelöst, und dann ein aggressives Sulfonierungsmittel wie Oleum oder Chlorsulfonsäure zugegeben. Dieses sulfonierte Polymer wird in einem weiteren Prozessschritt von der Sulfonierungslösung getrennt. Zur weiteren Verarbeitung muss es dann in einem weiteren Schritt mit einer basischen Lösung in die neutrale Salzform überführt werden. Anschliessend wird das Polymer wieder in Lösung gebracht und in einem weiteren Prozessschritt ein Polymerfilm durch Filmgiessen oder Rakeln hergestellt. Das Lösemittel, bevorzugt N-Methyl-Pyrrolidon oder N-Dimethylacetamid, wird dabei durch Trocknung verdampft. Der Film muss dann wieder mit Säure behandelt und anschliessend neutral gewaschen werden. Alternativ kann ein vorher mittels Extrusion oder Filmgiessen hergestellter und anschliessend durch Strahlenpropfen modifizierter Polymerfilm, z.B. styrolmodifizierte, teilfluorierte Membran, in eine Sulfonierungslösung bestehend aus Chlorsulfonsäure und einem wasserfreien Lösemittel, z.B. Tetrachlorethan, behandelt werden (EP-A-667983, DE-A-19844645).

Bei diesen Sulfonierungsverfahren unter dem Einsatz sehr starker Sulfonierungsagenzien findet eine unkontrollierte Sulfonierung an einer Vielzahl an Stellen des Polymers statt. Die Sulfonierung kann auch zu Kettenbruch und somit zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und schliesslich zum vorzeitigen Versagen der Brennstoffzelle führen.

Auch Sulfonierte Polybenzimidazole sind bereits aus der Literatur bekannt. So beschreibt US-A-4634530) eine Sulfonierung einer undotierten Polybenzimidazol-Folie mit einem Sulfonierungsmittel wie Schwefelsäure oder Oleum im Temperaturbereich bis 100°C.

Des weiteren haben Staiti et al (P. Staiti in J. Membr. Sci. 188 (2001) 71) die Herstellung und Eigenschaften von sulfoniertem Polybenzimidazole beschrieben.

Dazu war es nicht möglich die Sulfonierung an dem Polymer in der Lösung vorzunehmen. Bei Zugabe des Sulfonierungsmittels zu der PBI/DMAc Lösung fällt das Polymer aus. Zur Sulfonierung wurde zunächst ein PBI-Film hergestellt und dieser in eine verdünnte Schwefelsäure getaucht. Zur Sulfonierung wurden die Proben dann bei Temperaturen von ca. 475°C während 2 Minuten behandelt. Die sulfonierten PBI Membranen besitzen nur eine maximale Leitfähigkeit von  $7,5 \cdot 10^{-5}$  S/cm bei einer Temperatur von 160°C. Die maximale Ionenaustauschkapazität beträgt 0,12 meq/g. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass solchermassen sulfonierte PBI Membranen nicht für den Einsatz in einer Brennstoffzelle geeignet sind.

Die Herstellung von sulfoalkylierten PBI Membranen durch die Umsetzung eines hydroxyethyl-modifizierten PBI mit einem Sulton ist in US-A-4997892 beschrieben. Basierend auf dieser Technologie können sulfopropylierte PBI Membranen hergestellt werden (Sanui et al in Polym. Adv. Techn. 11 (2000) 544). Die Protonenleitfähigkeit solcher Membranen liegt bei  $10^{-3}$  S/Cm und ist somit für Anwendungen in Brennstoffzellen, bei denen 0,1 S/cm angestrebt sind, zu niedrig.

Aufgabe dieser Erfindung ist es eine sulfonierte, hochtemperaturstabile Polymermembran mit hoher Leitfähigkeit auch bei hohen Betriebstemperaturen zur Verfügung zu stellen. Gelöst wird diese Aufgabe durch die Bereitstellung einer Polymerelektrolytmembran bestehend aus sulfonierten und mit Phosphorsäure dotierten Polyazolen. Die Sulfonierung des Polyazolen erfolgt dabei durch Zugabe eines geeigneten Sulfonierungsmittels während oder unmittelbar im Anschluss an die Polymerisation des Polyazolen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran auf Basis von sulfonierten Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure/Sulfonierungsmittel-Mischung unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
- C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren .

- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran, vorzugsweise bis diese selbsttragend ist.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bei den in Schritt A) verwendeten aromatischen Carbonsäuren handelt es sich insbesondere um Di-carbonsäuren, Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride.

Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfasst gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterephthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterephthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphenensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride. Bei den aromatischen Tri-, tetra-carbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich



bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 -Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 -Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren handelt es sich bevorzugt um Diaminbenzoesäure und deren Mono und Dihydrochloridderivate.

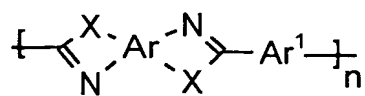
Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  ( $n > 1$ ) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden. Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Polyphosphorsäure zu Summe aller Monomeren von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

Bei dem in Schritt A) verwendeten Sulfonierungsmittel kann i) konzentrierte Schwefelsäure (>95%), ii) Chlorsulfonsäure, iii) ein Komplex aus  $SO_3$  mit einer Lewis Base oder anderen organischen Bestandteilen, iv) ein Acyl oder Alkylsulfat, v) eine organische Sulfonsäure oder vi) Mischungen von i bis v verwendet werden. Die Menge des eingesetzten Sulfonierungsmittels beträgt dabei 1 bis 20 Gewichtsprozent bezogen auf die Polyphosphorsäure, bevorzugt 2 bis 15 Gew% und ganz besonders bevorzugt 5-10 Gew%.

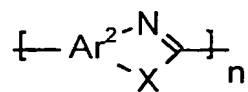
Die Schichtbildung gemäß Schritt B) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

Die gemäß Schritt B) erzeugte Schicht hat eine Dicke zwischen 20 und 4000  $\mu m$ , vorzugsweise zwischen 30 und 1500  $\mu m$ , insbesondere zwischen 50 und 500  $\mu m$ .

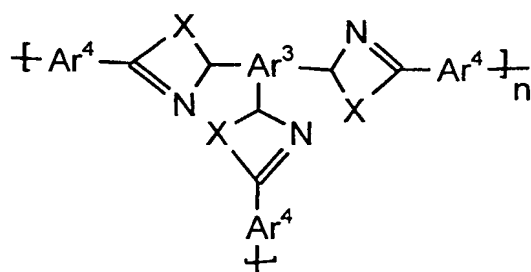
Das in Schritt C) gebildete Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



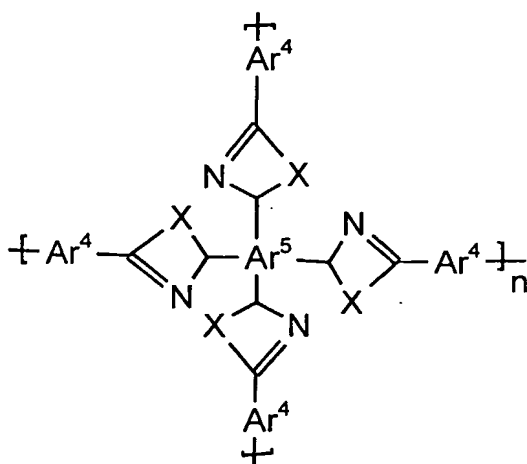
(I)



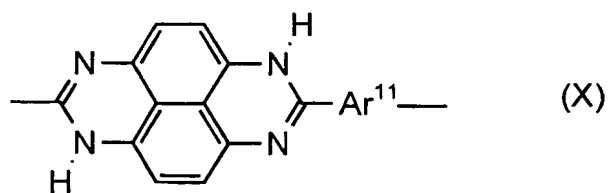
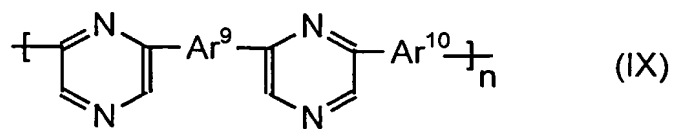
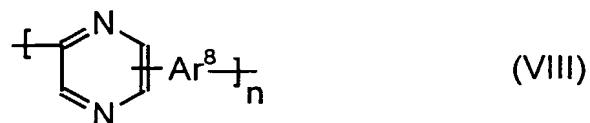
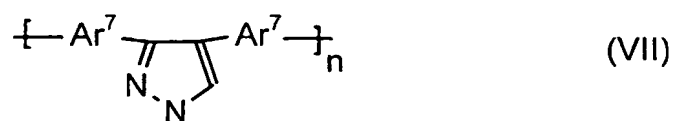
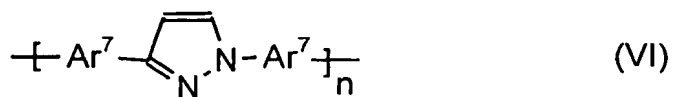
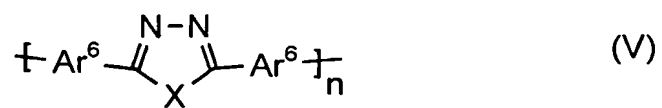
(II)

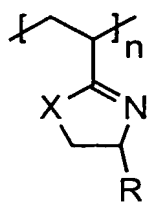


(III)

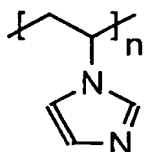


(IV)

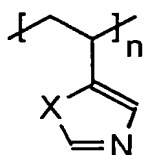




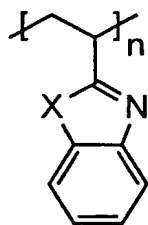
(XI)



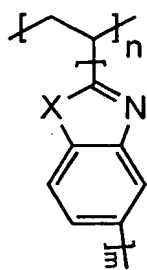
(XII)



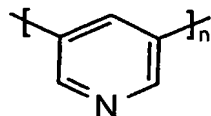
(XIII)



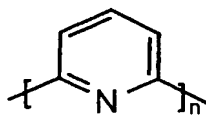
(XIV)



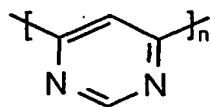
(XV)



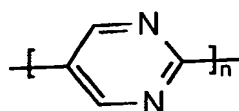
(XVI)



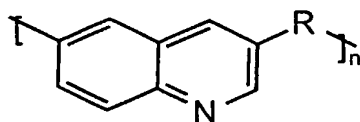
(XVII)



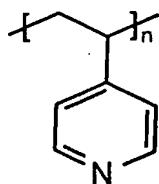
(XVIII)



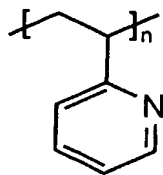
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100, ist, und weist einen Gehalt an Schwefel von 2 bis 20 Gew% (bestimmt mittel Elementaranalyse), insbesondere von 4 bis 10 Gew%, auf.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin,

Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$  beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$  ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

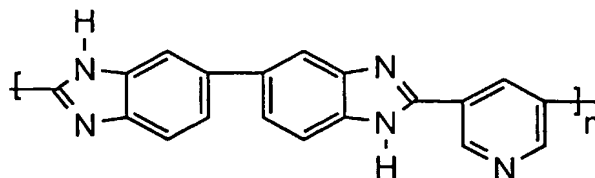
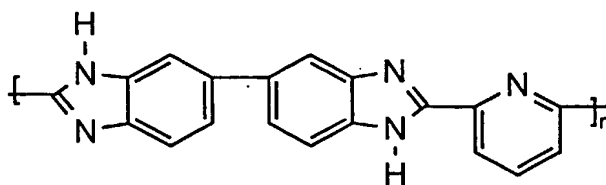
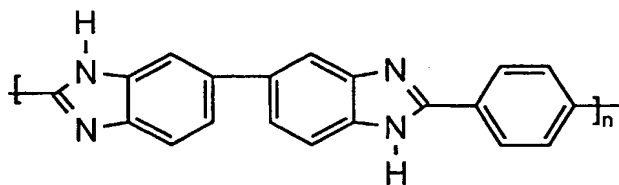
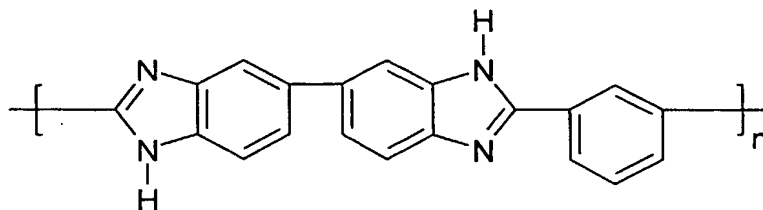
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

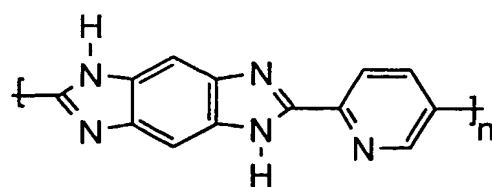
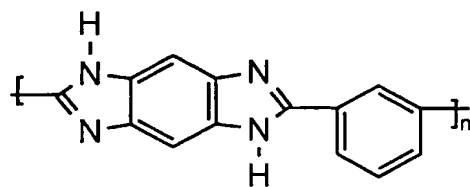
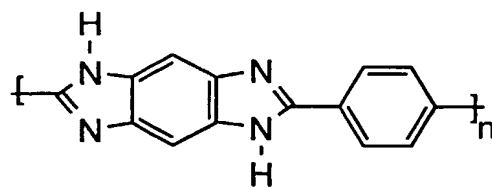
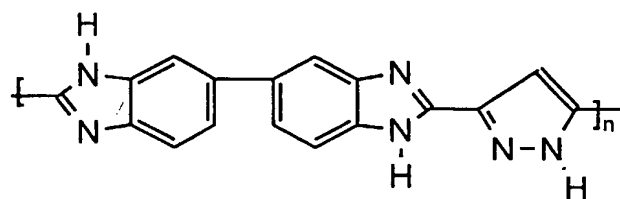
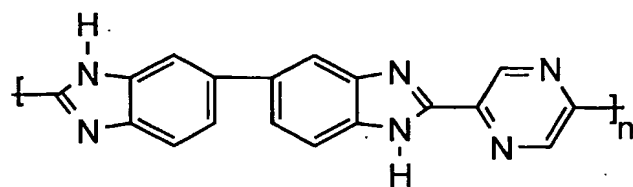
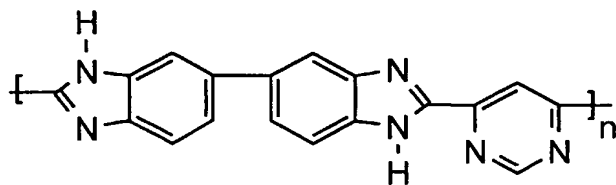
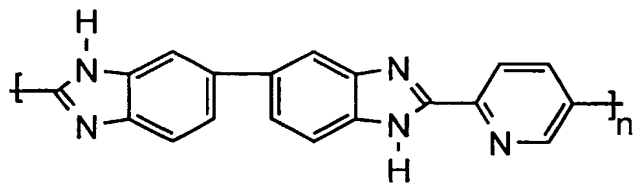


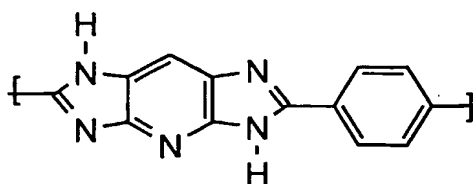
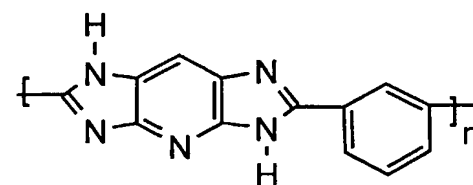
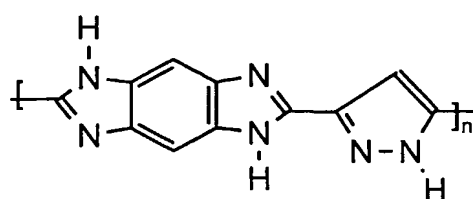
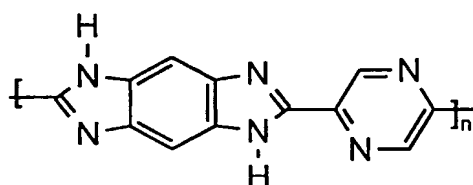
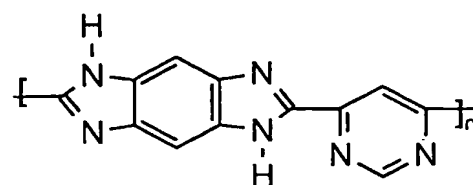
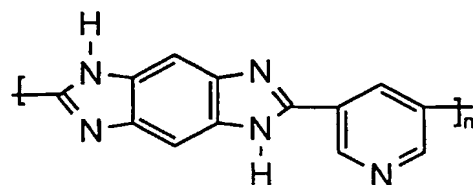
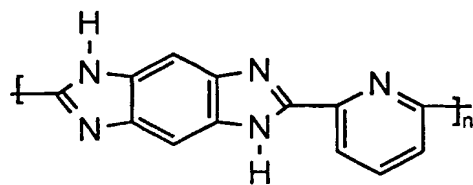
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

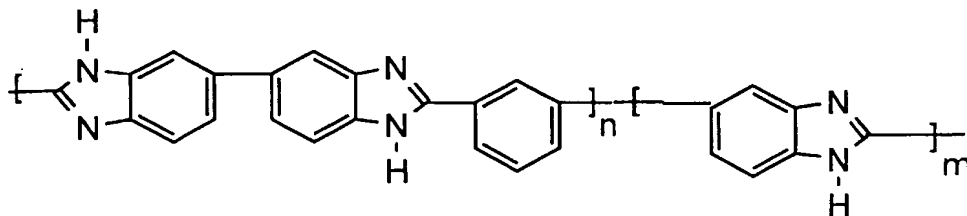
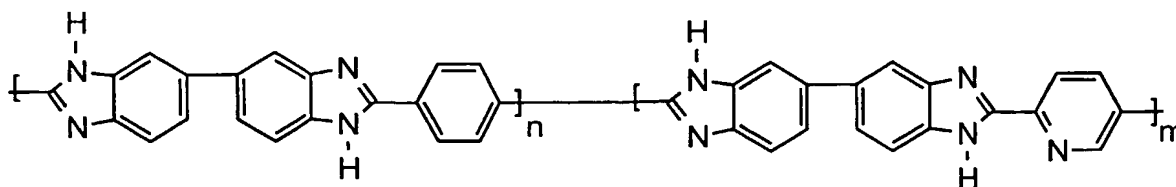
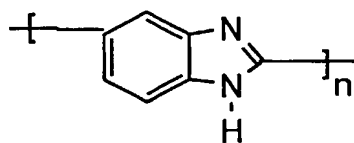
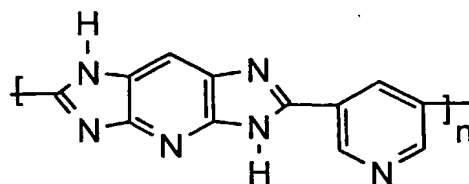
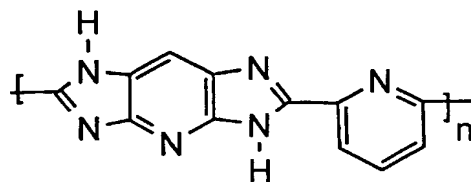
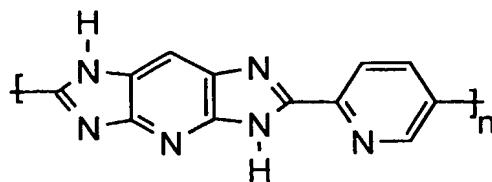
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:









wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die mittel des beschriebenen Verfahrens erhältlichen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus.

Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,4 dl/g und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ( $IV < 1,1$  dl/g).

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei.

Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Polymerschicht in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für den Einsatz in Brennstoffzellen besitzt. Die Behandlung kann soweit erfolgen, daß die Membran selbsttragend ist, so daß sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.

In einer Variante des Verfahrens kann durch Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, bereits die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bewirkt werden. In Abhängigkeit von der gewählten Temperatur und Dauer, kann anschließend auf die Erwärmung in Schritt C) teilweise oder gänzlich verzichtet werden. Auch diese Variante ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß bei Verwendung von aromatischen Dicarbonsäuren (oder heteroaromatischen Dicarbonsäure) wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, Diphenylsäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-Dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-Dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure. die Temperatur in Schritt C) - oder falls die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bereits in Schritt A) gewünscht wird – im Bereich von bis zu 300°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 250°C, günstig ist.

Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle

Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran mit einer Dicke zwischen 15 und 3000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 20 und 2000  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 20 und 1500  $\mu\text{m}$ , die selbsttragend ist. Die in der Polyphosphorsäureschicht gemäß Schritt B) vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen führen in Schritt C) zu einer geordneten Membranbildung, welche für die besonderen Eigenschaften der gebildeten Membran verantwortlich zeichnet.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die Behandlung mit Wasser gemäß Schritt D) kann auch so weit erfolgen, dass die Phosphorsäure vollständig aus der Membran entfernt wird.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran kann selbsttragend ausgebildet werden, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran einstellbar. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Phosphorsäure als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholeinheit der Formel (III), d.h. Polybenzimidazol) zwischen 10 und 25, insbesondere zwischen 12 und 20, bevorzugt. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich.

Im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt D) kann die Membran durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit  $\beta$ -Strahlen. Die Strahlungs-dosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit bei Temperaturen unterhalb und oberhalb 100°C ohne eine Membranbefeuchtung. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 120°C mindestens 0,06 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,08 S/cm, insbesondere mindestens 0,09 S/cm.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann entweder bei Schritt A erfolgen oder nach der Polymerisation

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

- Sulfate wie:  $\text{CsHSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{LiHSO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{RbSO}_4$ ,  $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,
- Phosphate wie  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{MgHPO}_4$ ,  $\text{HSbP}_2\text{O}_8$ ,  $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$ ,
- Polysäure wie  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=21-29$ ),  $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=21-29$ ),  $\text{H}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{HSbWO}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{HTaWO}_6$ ,  $\text{HNbO}_3$ ,  $\text{HTiNbO}_5$ ,  $\text{HTiTaO}_5$ ,  $\text{HSbTeO}_6$ ,  $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$ ,  $\text{HSbO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$
- Selenite und Arsenide wie  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{UO}_2\text{AsO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,
- Oxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$
- Silikate wie Zeolithe, Zeolithe( $\text{NH}_4^+$ ), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite,  $\text{NH}_4$ -Analcine,  $\text{NH}_4$ -Sodalite,  $\text{NH}_4$ -Gallate, H-Montmorillonite
- Säuren wie  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{SbF}_5$
- Füllstoffe wie Carbide, insbesondere  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure Additive (0,1-20 wt%, bevorzugt 0,2-15 wt%, ganz bevorzugt 0,2- 10 wt%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

Trifluormethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat, Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat, Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure, Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat, Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat,



Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexasulfonat, Perflurosulfoimide und Nafion.

Als weiteres kann die Membran auch als Additive enthalten, die die im Betrieb bei der Sauerstoffreduktion erzeugten Peroxidradikale abfangen (primäre Antioxidanzien) oder zerstören (sekundäre Antioxidanzien) und dadurch wie in JP2001118591 A2 beschrieben Lebensdauer und Stabilität der Membran und Membranelektroden Einheit verbessern. Die Funktionsweise und molekularen Strukturen solcher Additive sind in F. Gugumus in Plastics Additives, Hanser Verlag, 1990; N.S. Allen, M. Edge Fundamentals of Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 1992; oder H. Zweifel, Stabilization of Polymeric Materials, Springer, 1998 beschrieben.

Nicht limitierende Beispiele für solche Additive sind:

Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinyldiazyl, Phenole, Alkylphenole, sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine, sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos, Nitrosobenzol, Methyl.2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron, Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt D) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden, da die Membran nicht mehr

selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran bzw. beschichtete Elektrode ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Polymerisation/Bildung der Oligomere kann auch im Schritt A) erfolgen und die Lösung auf die Elektrode gerakelt werden. Dann kann auf Schritt C) teilweise oder ganz verzichtet werden.

Die vorstehend beschriebenen Varianten und bevorzugten Ausführungsformen sind auch für diesen Gegenstand gültig, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird.

Die Beschichtung hat nach Schritt D) eine Dicke zwischen 2 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 3 und 2000 µm, insbesondere zwischen 5 und 1500 µm hat.

Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

Allgemeine Messmethoden:

#### Messmethode für IEC

Die Leitfähigkeit der Membran hängt stark vom Gehalt an Säuregruppen ausgedrückt durch die sog. Ionenaustauschkapazität (IEC) ab. Zur Messung der Ionenaustauschkapazität wird eine Probe mit einem Durchmesser von 3 cm ausgestanzt und in ein mit 100 ml Wasser gefülltes Becherglas gegeben. Die freigesetzte Säure wird mit 0,1 M NaOH titriert. Anschliessend wird die Probe entnommen, überschüssiges Wasser abgetupft und die Probe bei 160°C während 4h getrocknet. Dann bestimmt man das Trockengewicht,  $m_0$ , gravimetrisch mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Die Ionenaustauschkapazität wird dann aus dem Verbrauch der 0,1M NaOH bis zum ersten Titrationsendpunkt,  $V_1$  in ml, und dem Trockengewicht,  $m_0$  in mg, gemäss folgender Formel berechnet:

$$IEC = V_1 \cdot 300 / m_0$$

#### Messmethode für spezifische Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen

Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten

### **Beispiele:**

#### **Vorratslösung für die Herstellung von in situ sulfonierten PBI-Membranen**

Zu einer Mischung aus 26,948 g Isophthalsäure und 34,74 g 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl in 1,5 l Kolben, welcher mit Stickstoffeinfuhr und -ausfuhr und einem mechanischen Rührer ausgestattet ist, wurde 938,6 g Polyphosphorsäure ( $83,4 \pm 0,5\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ) zugegeben. Diese Mischung wurde bei 120°C 2 h bei 150°C 3h und bei 180°C 2h lang erhöht. Dann wurde die Reaktionslösung bei 220°C erhitzt und 14 h lang gerührt. Die resultierende 5%-ige PBI-Lösung in PPA wurde auf die RT abgekühlt und wurde für die Herstellung folgenden sulfonierten PBI-Membranen verwendet

Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und bei 100°C 16h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,4 %-ige PBI-Lösung in 100 ml 96%-igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde für die inhärente Viskosität  $\eta_{\text{inh}}$ : 1,52 dL/g erhalten.

#### **Probe 1: (PPA/1sPBI-Membran)**

Zu einer 100 g der oben beschriebenen 5%-igen PBI-Vorratslösung in 113,6% PPA wurde 22,34 g 85%-ige Phosphorsäure und 1,66 g 96%-ige Schwefelsäure bei 220°C innerhalb 30 Min. gegeben. Die Lösung wurde für weitere 4 h bei 220°C gerührt. Die resultierende sulfonierte PBI-Lösung in PPA wurde bei 220°C mit einem vorgeheizten Rakelgerät (381µm) auf einer Glasplatte gerakelt. Eine transparente Membran wurde erhalten. Die Membran wurde dann 1d lang bei RT stengelassen, damit eine selbsttragende Membran entstand.

#### **Probe 2: (PPA/2sPBI-Membran)**

Zu einer 100 g der oben beschriebenen 5%-igen PBI-Vorratslösung in 113,6% PPA wurde 17,24 g 85%-ige Phosphorsäure und 3,314 g 96%-ige Schwefelsäure bei 220°C innerhalb 30 Min. gegeben. Die Lösung wurde für weitere 4 h bei 220°C gerührt. Die resultierende sulfonierte PBI-Lösung in PPA wurde bei 220°C mit einem

vorgeheizten Rakelgerät (381µm) auf einer Glasplatte gerakelt. Eine transparente Membran wurde erhalten. Die Membran wurde dann 1d bei RT stehengelassen.

### Probe 3: (PPA/3sPBI-Membran)

Zu einer 100 g der oben beschriebenen 5%-igen PBI-Vorratslösung in 113,6% PPA wurde 24,76 g 85%-ige Phosphorsäure und 4,97 g 96%-ige Schwefelsäure bei 220°C innerhalb 30 Min. gegeben. Die Lösung wurde für weitere 4 h bei 220°C gerührt. Die resultierende sulfonierte PBI-Lösung in PPA wurde bei 220°C mit einem vorgeheizten Rakelgerät (381µm) auf einer Glasplatte gerakelt. Eine transparente Membran wurde erhalten. Die Membran wurde dann 1d bei RT stehengelassen.

### Probe 4: (PPA/4sPBI-Membran)

Zu einer 100 g 5%-igen oben beschriebenen Vorrats-PBI-Lösung in 113,6% PPA wurde 38,89 g 85%-ige Phosphorsäure und 6,6288 g 96%-ige Schwefelsäure bei 220°C innerhalb 30 Min. gegeben. Die Lösung wurde für weitere 4 h bei 220°C gerührt. Die resultierende sulfonierte PBI-Lösung in 105,1%-ige PPA wurde bei 220°C mit einem vorgeheizten Rakelgerät (381µm) auf einer Glasplatte gerakelt. Eine transparente Membran wurde erhalten. Die Membran wurde 1d lang bei RT stehengelassen.

### Probe 5: (PPA/6sPBI-Membran)

Zu einer 100 g der oben beschriebenen 5%-igen PBI-Vorratslösung in 113,6% PPA wurde 41,22 g 85%-ige Phosphorsäure, 19,333 g 115-ige Polyphosphorsäure und 9,943 g 96%-ige Schwefelsäure bei 220°C innerhalb 30 Min. gegeben. Die Lösung wurde für weitere 4 h bei 220°C gerührt. Die resultierende sulfonierte PBI-Lösung in PPA wurde bei 220°C mit einem vorgeheizten Rakelgerät (381µm) auf einer Glasplatte gerakelt. Eine transparente Membran wurde erhalten. Die Membran wurde anschliessend 1d bei RT stehengelassen.

	Dicke	IV	S-Gehalt	SO <sub>3</sub> H-Gehalt	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -	IEC	IEC	bei RT	bei 120°C
Probe	[µm]	[dL/g]	[%]	[%]	Gehalt	[meq/g]	[eq/cm <sup>3</sup> ]	σ (S/cm)	σ (S/cm)
1	210	1,14	4,16	14,4	14,23	138,56	2,5	0,092	0,064
2	231	1,16	6,22	21,5	15,71	153,01	3,21	0,083	0,082
3	186	1,1	8,49	29,4	20,16	196,36	3,16	0,099	0,054
4	184	1,14	8,95	30,6	19,78	192,66	3,14	0,09	0,089
5	218	1,14	9,16	31,7	23,08	224,76	3,22	0,096	0,092

## Patentansprüche:

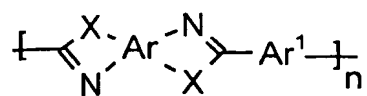
1. Protonenleitende Polymermembran auf Basis von sulfonierten Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
  - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure/Sulfonierungsmittel-Mischung unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
  - B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
  - C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren .
  - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran.
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Tetra-Amino-Verbindungen 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan
3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Dicarbonsäuren Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-

Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.

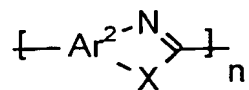
4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tri-carbonsäuren, Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise 1,3,5-benzene-tricarboxylic acid (trimesic acid); 1,2,4-benzene-tricarboxylic acid (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-biphenyltricarboxylic acid; 3,5,4'-biphenyltricarboxylic acid und/oder 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid eingesetzt werden.
5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tetracarbonsäuren deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise Benzol 1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid; Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure eingesetzt werden.
6. Membran gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%. beträgt.
7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als heteroaromatische Carbonsäuren heteroaromatische Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren eingesetzt werden, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten, vorzugsweise Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 – Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.
8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt A) verwendete Sulfonierungsmittel aus der Gruppe i) konzentrierte Schwefelsäure (>95%), ii) Chlorsulfonsäure, iii) ein Komplex aus SO<sub>3</sub> mit einer Lewis Base

oder anderen organischen Bestandteilen, iv) ein Acyl oder Alkylsulfat, v) eine organische Sulfonsäure oder vi) Mischungen von i bis v ausgewählt wird.

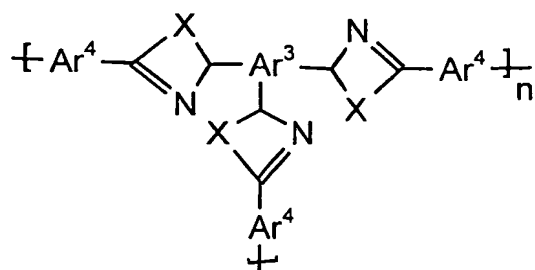
9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische und heteroaromatische Diaminocarbonsäure Diaminobenzoessäure und deren Mono und Dihydrochloridderivate eingesetzt wird.
10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eine Polyphosphorsäure mit einem Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83% eingesetzt wird.
11. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



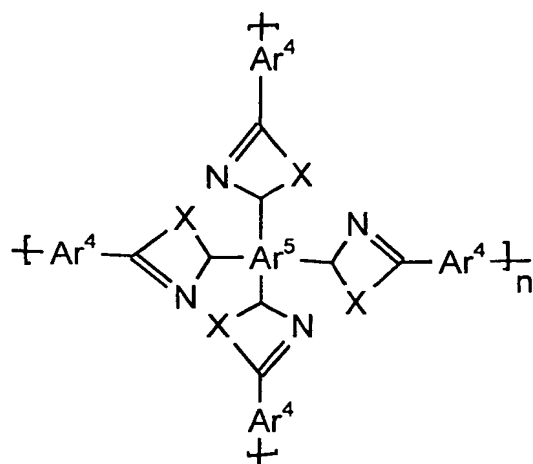
(I)



(II)

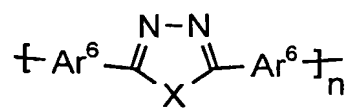


(III)

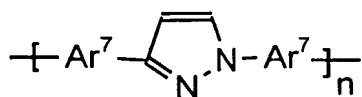


(IV)

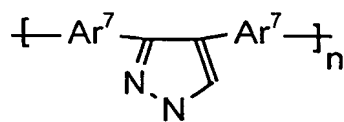




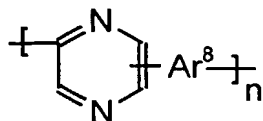
(V)



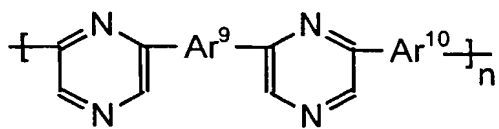
(VI)



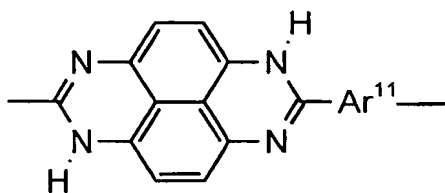
(VII)



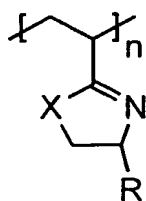
(VIII)



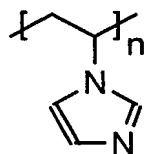
(IX)



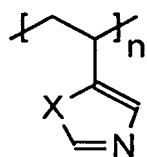
(X)



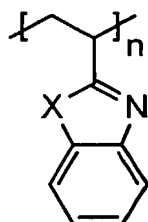
(XI)



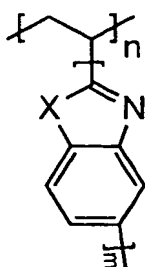
(XII)



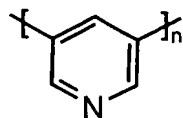
(XIII)



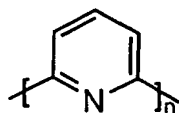
(XIV)



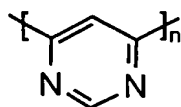
(XV)



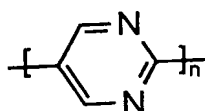
(XVI)



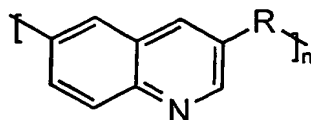
(XVII)



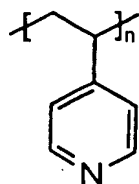
(XVIII)



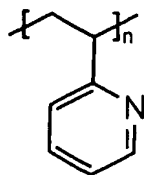
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist, gebildet wird,  
und das einen Gehalt an Schwefel von 2 bis 20 Gew% (bestimmt mittel Elementaranalyse), aufweist.

12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schritt A) und vor Schritt B) die Viskosität durch Zugabe von Phosphorsäure eingestellt wird.
13. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Zeitdauer behandelt wird bis die Membran selbsttragend ist und ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.
14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf erfolgt.
15. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt B) als Träger eine Elektrode gewählt wird und die Behandlung gemäß Schritt D) dergestalt ist, daß die gebildete Membran nicht mehr selbsttragend ist.
16. Elektrode die mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
  - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Sulfon-Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Carbonsäuregruppen und eine Sulfonsäuregruppe pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen sulfonierten Diaminocarbonsäuren in einer Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
  - B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einer Elektrode,
  - C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren .
  - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran.
17. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15.

18. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 17 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15.
19. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 17 oder 18.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06308

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08J5/00 C08J5/22 H01M8/10 H01M4/00 C08G73/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J H01M C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 218 076 A (MADISON NORMAN L ET AL) 8 June 1993 (1993-06-08) column 4, line 15 - line 32; claims 1-22 ---	1-19
Y	US 5 525 436 A (SAVINELL ROBERT F ET AL) 11 June 1996 (1996-06-11) cited in the application column 2, line 51 - column 7, line 63; claims 1-32 --- <div style="text-align: center;">-/--</div>	1-19
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
23 September 2003	01/10/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Kiebooms, R	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06308

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>OSAHENI J A ET AL: "SYNTHESIS AND PROCESSING OF HETEROCYCLIC POLYMERS AS ELECTRONIC, OPTOELECTRONIC, AND NONLINEAR OPTICAL MATERIALS. 4 NEW CONJUGATED RIGID-ROD POLY(BENZOBIS(IMIDAZOLE)S" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 28, no. 4, 13 February 1995 (1995-02-13), pages 1172-1179, XP000490475 ISSN: 0024-9297 page 1172, column 1, line 1 -page 1179, column 1, line 41</p> <p>----</p>	1-19
A	<p>US 3 313 783 A (YOSHIO IMAI ET AL) 11 April 1967 (1967-04-11) page 1, line 12 -page 4, line 48; claims 1-5</p> <p>-----</p>	1-19



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06308

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5218076	A	08-06-1993	US 5124432 A	23-06-1992
			CA 2024350 A1	01-03-1991
			DE 69017123 D1	30-03-1995
			DE 69017123 T2	12-10-1995
			EP 0415276 A1	06-03-1991
			JP 2961836 B2	12-10-1999
			JP 3093832 A	18-04-1991
US 5525436	A	11-06-1996	AU 4017595 A	23-05-1996
			DE 29522223 U1	14-09-2000
			EP 0787369 A1	06-08-1997
			JP 11503262 T	23-03-1999
			WO 9613872 A1	09-05-1996
US 3313783	A	11-04-1967	DE 1301578 B	21-08-1969
			GB 1000525 A	04-08-1965

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Patenzeich

PCT/EP 03/06308

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J5/00 C08J5/22 H01M8/10 H01M4/00 C08G73/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J H01M C08G

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 218 076 A (MADISON NORMAN L ET AL) 8. Juni 1993 (1993-06-08) Spalte 4, Zeile 15 - Zeile 32; Ansprüche 1-22	1-19
Y	US 5 525 436 A (SAVINELL ROBERT F ET AL) 11. Juni 1996 (1996-06-11) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 51 - Spalte 7, Zeile 63; Ansprüche 1-32	1-19

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kiebooms, R

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>OSAHENI J A ET AL: "SYNTHESIS AND PROCESSING OF HETEROCYCLIC POLYMERS AS ELECTRONIC, OPTOELECTRONIC, AND NONLINEAR OPTICAL MATERIALS. 4 NEW CONJUGATED RIGID-ROD POLY(BENZOBIS(IMIDAZOLE)S" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, Bd. 28, Nr. 4, 13. Februar 1995 (1995-02-13), Seiten 1172-1179, XP000490475 ISSN: 0024-9297 Seite 1172, Spalte 1, Zeile 1 -Seite 1179, Spalte 1, Zeile 41</p> <p>----</p>	1-19
A	<p>US 3 313 783 A (YOSHIO IMAI ET AL) 11. April 1967 (1967-04-11) Seite 1, Zeile 12 -Seite 4, Zeile 48; Ansprüche 1-5</p> <p>-----</p>	1-19

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu derselben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 03/06308

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5218076 A	08-06-1993	US 5124432 A	23-06-1992
		CA 2024350 A1	01-03-1991
		DE 69017123 D1	30-03-1995
		DE 69017123 T2	12-10-1995
		EP 0415276 A1	06-03-1991
		JP 2961836 B2	12-10-1999
		JP 3093832 A	18-04-1991
US 5525436 A	11-06-1996	AU 4017595 A	23-05-1996
		DE 29522223 U1	14-09-2000
		EP 0787369 A1	06-08-1997
		JP 11503262 T	23-03-1999
		WO 9613872 A1	09-05-1996
US 3313783 A	11-04-1967	DE 1301578 B	21-08-1969
		GB 1000525 A	04-08-1965